

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

S01P10860S00



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 8月 8日

出願番号

Application Number:

特願2000-240134

出願人

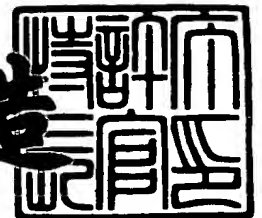
Applicant(s):

ソニー株式会社

2001年 5月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3038652

【書類名】 特許願

【整理番号】 0000675602

【提出日】 平成12年 8月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/304

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
                                内

    【氏名】 稲垣 靖史

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
                                内

    【氏名】 清水 峰夫

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
                                内

    【氏名】 藤谷 吉宏

【特許出願人】

    【識別番号】 000002185

    【氏名又は名称】 ソニー株式会社

    【代表者】 出井 伸之

【代理人】

    【識別番号】 100067736

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

    【識別番号】 100086335

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-214974

【出願日】 平成12年 7月14日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 基板洗浄方法及び基板洗浄装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 弗化アンモニウム水溶液及び／又は弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を洗浄液として基板の洗浄を行う際に、

上記洗浄液の使用時間の経過とともに当該洗浄液に水、アンモニア、アンモニア水、弗化アンモニウム水溶液から選ばれる少なくとも 1 種を追加補充することを特徴とする基板洗浄方法。

【請求項 2】 上記洗浄液中の成分濃度を検出し、得られた結果に応じて洗浄液に水、アンモニア、アンモニア水、弗化アンモニウム水溶液から選ばれる少なくとも 1 種を追加補充することを特徴とする請求項 1 記載の基板洗浄方法。

【請求項 3】 弗化アンモニウム水溶液及び／又は弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を洗浄液として基板の洗浄を行う基板洗浄装置において、

上記洗浄液を収容する基板洗浄処理槽と、

上記基板洗浄処理槽に水、アンモニア、アンモニア水、弗化アンモニウム水溶液から選ばれる少なくとも 1 種を追加補充する補充手段を備えることを特徴とする基板洗浄装置。

【請求項 4】 上記洗浄液中の成分濃度を検出する検出手段を有し、この検出手段において得られた結果に応じて上記補充手段により上記基板洗浄処理槽に水、アンモニア、アンモニア水、弗化アンモニウム水溶液から選ばれる少なくとも 1 種が追加補充されることを特徴とする請求項 3 記載の基板洗浄装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、弗化アンモニウム水溶液や弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を洗浄液として用いた基板洗浄方法及び基板洗浄装置に関するものであり、洗浄の均一安定処理、並びに洗浄液の使用量の削減を目的として開発された新規な基板洗浄方法及び基板洗浄装置に関するものである。

【0002】

## 【従来技術】

弗化アンモニウム水溶液（弗化水素酸とアンモニアとの任意混合液や界面活性剤を含有するもの等も含む。）は、弗化水素酸等と混合することにより、半導体（主にシリコン酸化膜）基板やガラス基板の洗浄やエッチングを目的として、半導体やLCD製造工程で多用されている。

## 【0003】

これら分野では、製品の軽量化、小型化、低消費電力化を目的として、より集積度の高い微細加工技術が求められている。このため、弗化アンモニウム水溶液や同水溶液と弗化水素酸との混合液による基板の洗浄においても、より精度の高い処理が望まれている。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記洗浄やエッチングにおいては、洗浄液中の薬品成分（ $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{HF}$ ）や水分が時間経過とともに変化（蒸発）するため、これによりシリコン酸化膜やガラス基板に対するエッチングレートが変化（増加）するという問題点を有している。

## 【0005】

これは、使用中に洗浄液中の弗酸成分の濃度が時間経過とともに徐々に増加することによるものであるが、現状では、洗浄液の液交換を頻繁に行うことにより、洗浄液中の各種成分濃度の変化に対する処置を講じていた。

## 【0006】

しかしながら、この対策では非常に多量の該洗浄液を使用することになり〔特に弗化アンモニウム含有洗浄液は数十％（例えば40重量％程度）の高濃度の状態で使用されるため、通常数％程度の濃度で使用される他の洗浄液と比べて1回当たりの液交換で消費される薬品量は多くなる。〕、これに伴い、弗化アンモニウムや弗化水素酸の使用量（薬品経費）が増加することになる。

## 【0007】

また、洗浄液が使用済みとなった場合、図10に示すような排水処理が必要となるが、この場合、多量の資源（排水処理剤）が消費され、これに伴い多量の廃

棄物（排水と汚泥）を発生することになる（図 1 1 参照）。

【 0 0 0 8 】

図 1 0 は、洗浄液の廃液処理工程を説明するものであり、洗浄槽 8 1 から生じた廃液は、pH調整槽 8 2 に運ばれ、ここで例えば 2 0 %水酸化カルシウム液で中和される。次に、廃液は、凝沈槽 8 3 に運ばれ、硫酸アルミニウム等の薬品により凝沈し、続いて凝集槽 8 4 にてポリアクリルアミド系凝集剤等の高分子凝集剤により凝集・沈殿し、その後は下水や汚泥となって排出される。

【 0 0 0 9 】

前記処理工程では、図 1 1 に示すように、4 0 %弗化アンモニウム水溶液 1 k g に対し、2 0 %水酸化カルシウム 2 . 0 k g、8 %硫酸アルミニウム 0 . 3 k g、高分子凝集剤 1 . 6 k g を必要とし、固形分 7 0 %汚泥 2 . 6 k g、下水排水 2 . 3 k g が生じる。

【 0 0 1 0 】

近年、地球環境問題は世界的な関心事となっており、半導体やLCD等の基板製造時の環境負荷が問題視されるようになってきた昨今、洗浄液に関しても単にコストダウンの目的だけではなく、省資源や廃棄物の低減、環境浄化等の環境保全面での対応が社会的に強く求められるようになってきている。

【 0 0 1 1 】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、均一安定な基板洗浄が可能であり、省資源化、廃棄物低減化等を可能とする基板洗浄方法、基板洗浄装置を提供することを目的とする。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明の基板洗浄方法は、弗化アンモニウム水溶液及び／又は弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を洗浄液として基板の洗浄を行う際に、上記洗浄液の使用時間の経過とともに当該洗浄液に水、アンモニア、アンモニア水、弗化アンモニウム水溶液から選ばれる少なくとも 1 種を追加補充することを特徴とするものである。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の基板洗浄装置は、弗化アンモニウム水溶液及び／又は弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を洗浄液として基板の洗浄を行う基板洗浄装置において、上記洗浄液を収容する基板洗浄処理槽と、上記基板洗浄処理槽に水、アンモニア、アンモニア水、弗化アンモニウム水溶液から選ばれる少なくとも1種を追加補充する補充手段を備えることを特徴とするものである。

## 【 0 0 1 4 】

弗化アンモニウム水溶液や、弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を洗浄液として基板の洗浄やエッチングを行う際に、洗浄液の使用時間の経過、もしくは、洗浄液中の各種薬品成分濃度に応じて水、アンモニア、アンモニア水、弗化アンモニウム水溶液から選ばれる少なくとも1種を追加補充することにより、基板の洗浄処理が均一安定化（エッチング量の均一化）される。

## 【 0 0 1 5 】

それとともに、洗浄液の液交換頻度の低減が図られ洗浄液の使用量が削減され、さらには洗浄液を排水処理するために必要とされる薬品の使用量の低減、排水処理により排出される排水と汚泥の発生量の低減が可能となる。

## 【 0 0 1 6 】

すなわち、本発明によれば、基板の洗浄処理の均一安定化が達成され、洗浄液の使用量の低減や排出量の低減が実現される。

## 【 0 0 1 7 】

## 【発明実施の形態】

以下、本発明を適用した基板洗浄方法や基板洗浄装置について、図面を参照しながら詳細に説明する。

## 【 0 0 1 8 】

本発明は、弗化アンモニウム水溶液、あるいは弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を洗浄液とする基板洗浄（あるいはエッチング）において、洗浄液の累積使用時間、洗浄液中の各種成分濃度に応じて、洗浄液に水、アンモニア、アンモニア水、弗化アンモニウム水溶液から選ばれる少なくとも1種を追加補充するものである。

## 【 0 0 1 9 】

図 1 は、弗化アンモニウムと弗化水素酸の混合液に関して、時間経過と熱酸化膜に対するエッチングレートとの関係を示したものである。洗浄液の組成は、 $\text{NH}_4\text{F}$  (40%) /  $\text{HF}$  (50%) = 400 / 1 であり、洗浄液の温度は 25℃、熱酸化膜は  $\text{SiO}_2$  である。

## 【 0 0 2 0 】

この図 1 より、時間経過とともに熱酸化膜に対するエッチングレートが大幅に増加していることがわかる。

## 【 0 0 2 1 】

このように、上記洗浄液を用いた基板洗浄においては、刻一刻とエッチングレートが変化していることになるが、このエッチングレートと経過時間との間には非常に高い相関関係（比例関係）がある。これは、洗浄液中の水分や薬品（ $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{HF}$ ）成分が時間経過とともに変化（蒸発）していること、具体的には洗浄液中の水分やアンモニア成分が一定の比率で蒸発しており、洗浄液中の  $\text{HF}$  成分（熱酸化膜をエッチングに起因する直接的な成分）濃度が一定比率で増加していることを意味している。

## 【 0 0 2 2 】

図 2 は、洗浄液中の  $\text{HF}$  濃度の時間経過による変化を示したものであるが、時間経過とともに  $\text{HF}$  の濃度は一定の比率で増加していることがわかる。

## 【 0 0 2 3 】

以上のことより、弗化アンモニウム水溶液や弗化水素酸混合液による基板の洗浄（エッチング）処理には、洗浄液中の  $\text{HF}$  濃度を均一且つ安定に維持することが必要となるが、この際、洗浄液から蒸発し易い水分を適時補充することが最も理に叶った方法であると言える。

## 【 0 0 2 4 】

すなわち、時間経過に伴って水を追加補充すれば、 $\text{HF}$  濃度の上昇が抑えられ、一定のエッチングレートとすることができる。弗化アンモニウム水溶液を補充した場合にも、 $\text{HF}$  濃度が下がり、同様の効果が期待できる。

## 【 0 0 2 5 】

一方、アンモニアを補充すると、 $\text{HF}$  が中和されて弗化アンモニウムとなり、



その結果、洗浄液中のHF濃度が抑えられる。アンモニア水の場合には、希釈による効果と中和による効果の両者が期待できる。

【0026】

その結果、半導体や液晶等の基板の歩留りの向上と、液交換頻度の低減が可能となり、洗浄液や排水処理剤の省薬品化と、汚泥や排水の発生量の低減が可能となる。

【0027】

図3は、本発明を適用した基板洗浄装置の一構成例を示すものである。

【0028】

この基板洗浄装置は、弗化アンモニウムと弗化水素酸の混合液等の洗浄液を収容し、基板の洗浄処理を行う基板処理槽1と、オーバーフローした洗浄液を上記基板処理槽1へ循環する循環ポンプ2とを備えてなるものであり、例えば被処理物である基板を基板キャリアに収容し、これを基板処理槽1内に浸漬することにより洗浄（エッチング）処理が行われる。

【0029】

ここで特徴的なのは、上記基板処理槽1には、水を供給するための定量ポンプ3が設けられており、制御部4により水の追加補充を制御していることである。

【0030】

上述のように、時間経過とともに洗浄液中のHF成分濃度が一定比率で増加し、熱酸化膜に対するエッチングレートが大幅に増加している。

【0031】

そこで、この基板洗浄装置では、上記制御部4により時間経過とともに基板処理槽1に定量ポンプ3より水を追加補充し、HF濃度を一定にしてエッチングレートがほぼ一定になるように制御している。

【0032】

図4は、水の追加補充によるHF濃度の変化を示すものであり、時間の経過とともに上昇していくHF濃度が、水の追加補充によって元の濃度に戻ることが示されている。水の追加補充によるHF濃度の制御は、エッチングレートの制御につながり、図5に示すように、水の追加補充によってエッチングレートも低下し

ている。

【 0 0 3 3 】

水分の補充量と補充タイミングについては、図 1 や図 2 に示したようなデータ取りを行い、時間経過に伴い蒸発した水分を算出することから、最も適した補充量と補充タイミング条件を導くことができる。

【 0 0 3 4 】

図 6 は、水の追加補充によるエッチングレートや H F 濃度の制御状態を示す図である。水を断続的に追加補充することにより、エッチングレートや H F 濃度は一定の範囲内に保たれている。

【 0 0 3 5 】

なお、水分の補充条件としては、連続補充でも断続補充のどちらでもあっても良い。常に一定の濃度を保つためには、連続補充が好ましい。

【 0 0 3 6 】

また、上記基板洗浄装置においては、測定データに基づいて水の追加補充のタイミングを制御するようにしているが、図 7 に示すように、濃度測定機 5 を設け、循環される洗浄液の濃度測定を行い、この濃度情報に基づいてリアルタイムに水の追加補充を制御することも可能である。

【 0 0 3 7 】

具体的には、上記濃度測定機 5 により、洗浄液中の各成分（アンモニア、弗化水素酸、水分等）の濃度を測定し、測定結果をコンピュータや中央監視盤等により構成される制御部 4 に送信し、補充の要不要の判断及び必要補充量を算出後、水供給ライン（定量ポンプ 3）に補充指示を送る。そして、指示通り補充されたか否かを濃度測定機 5 による測定により確認する。

【 0 0 3 8 】

ここで、洗浄液中の構成成分の濃度を測定する方法としては、所定の波長の吸光度や赤外・紫外吸収スペクトル、屈折率、比重、透過率、電導率等の測定を用いても良いし、カールフィシャーの水分濃度測定計や液体（イオン）クロマトグラフィー等の測定機を用いても良い。

【 0 0 3 9 】

図 8 及び図 9 は、上記水を供給する定量ポンプ 3 の代わりに、アンモニア水を供給するアンモニア水貯留タンク 6 を設置したものである。

【 0 0 4 0 】

水の代わりにアンモニア水を追加補充することによっても、効果的に H F 濃度がコントロールされ、エッチングレートが一定に制御される。

【 0 0 4 1 】

なお、アンモニアの供給には、アンモニア水だけではなく、他の適当な水溶液を用いることもでき、さらにはアンモニアガスであっても良い。あるいは、弗化アンモニウム水溶液も使用可能であり、アンモニアと弗化アンモニウムの併用等も可能である。

【 0 0 4 2 】

以上のように、各処理時点でのエッチングレートや各種成分濃度から判断して水やアンモニア水、弗化アンモニウム水溶液等を追加補充することで、洗浄液によるエッチング処理を均一／安定化（すなわち、酸化膜に対するエッチング量を一定に維持する。）が図れ、従来のように洗浄液の液交換を頻繁に行う必要がなくなる。これにより、洗浄液の長寿命化が図れることになり、液交換頻度の低減により洗浄液の消費量の低減（省資源）と、洗浄液の排水処理に必要とされる排水処理剤の低減（省資源）にも貢献できる。さらには、これら薬品の使用量の低減から、排水処理時に発生する汚泥や排水の排出量を低減（廃棄物発生量の低減）することにも貢献できることになる。

【 0 0 4 3 】

以上のことより、本発明は単に基板処理の均一／安定化を図るばかりではなく、省資源、廃棄物発生量の低減等の面で地球環境保全にも貢献するものである。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】

以上に述べたように、本発明の方法、装置を用いることにより、弗化アンモニウム水溶液や同水溶液と弗化水素酸との混合液により基板の洗浄を行う際に、処理の均一安定化が図れるとともに、洗浄液の液交換頻度の低減が可能となるため、薬品（洗浄液、排水処理剤）の省資源化やこれに伴い発生する汚泥や排水の排

出量の大幅な低減が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

洗浄液における経過時間とエッチングレートの関係を示す特性図である。

【図 2】

経過時間と洗浄液中の H F 濃度関係を示す特性図である。

【図 3】

本発明を適用した基板洗浄装置の一例を示す模式図である。

【図 4】

水の追加補充による H F 濃度の変化を示す特性図である。

【図 5】

水の追加補充によるエッチングレートの変化を示す特性図である。

【図 6】

水の追加補充によるエッチングレートや H F 濃度の制御状態を示す図である。

【図 7】

本発明を適用した基板洗浄装置の他の例を示す模式図である。

【図 8】

アンモニア水貯留タンクを設置した基板洗浄装置の一例を示す模式図である。

【図 9】

アンモニア水貯留タンクを設置した基板洗浄装置の他の例を示す模式図である。

【図 1 0】

洗浄液の廃液処理工程を説明するための図である。

【図 1 1】

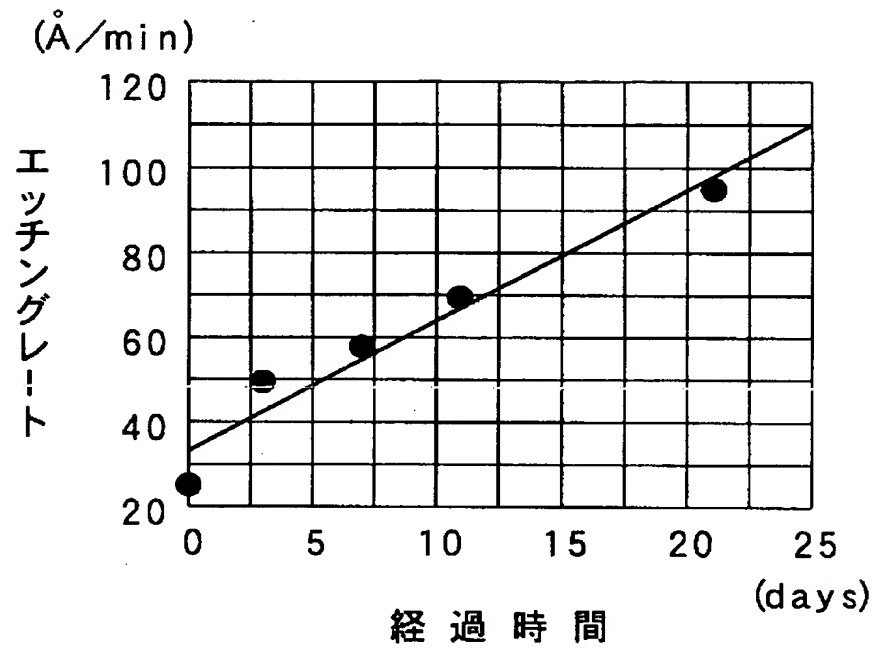
洗浄液の廃液処理に必要な資源を示す図である。

【符号の説明】

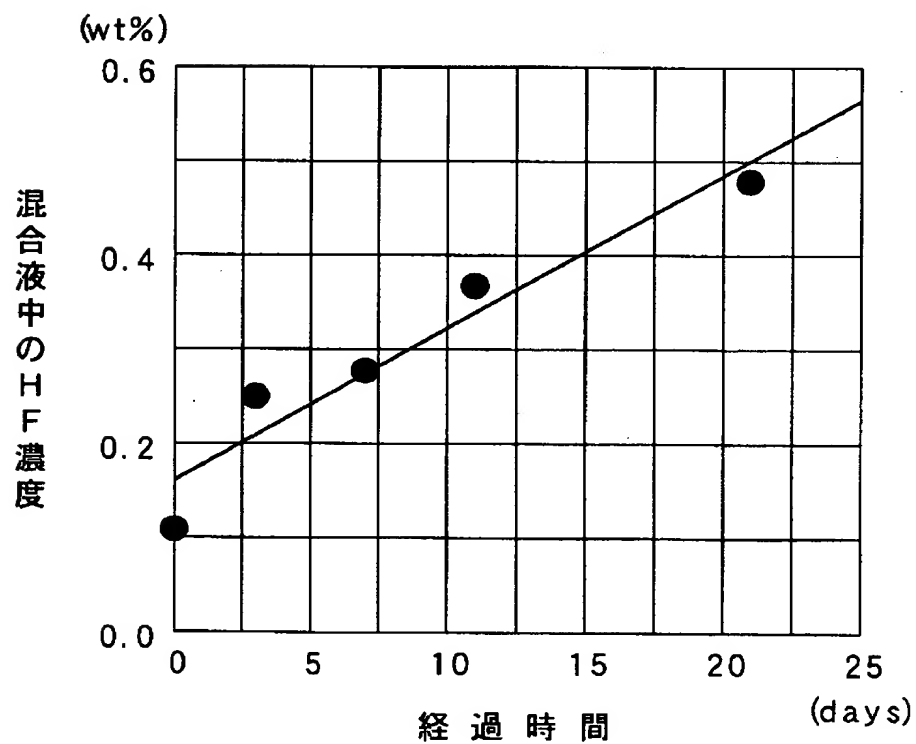
1 基板処理槽、 2 循環用ポンプ、 3 定量ポンプ、 4 制御部、 5 濃度測定機、 6 アンモニア水貯留タンク

【書類名】 図面

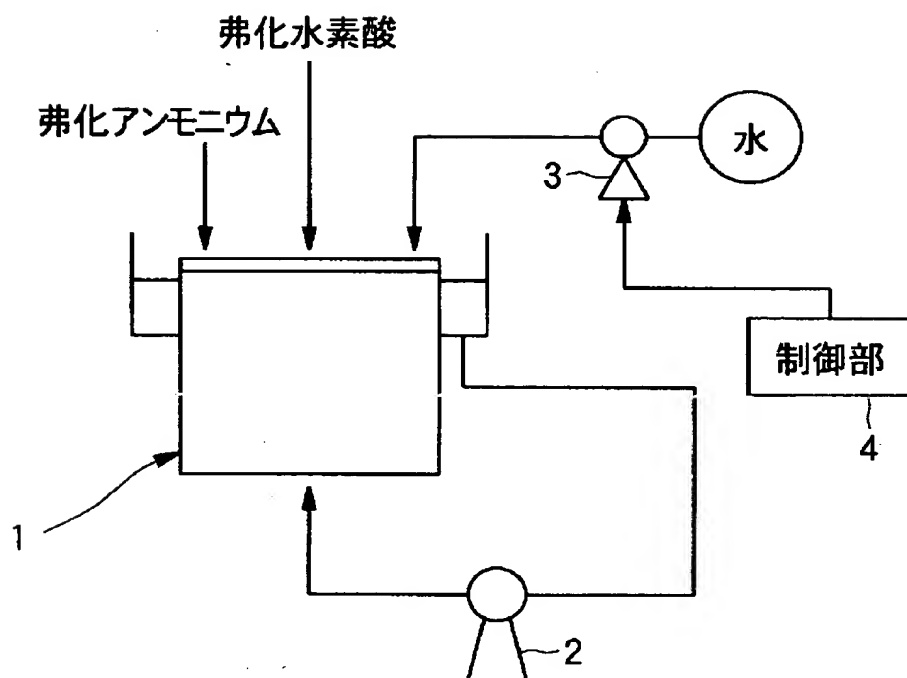
【図 1】



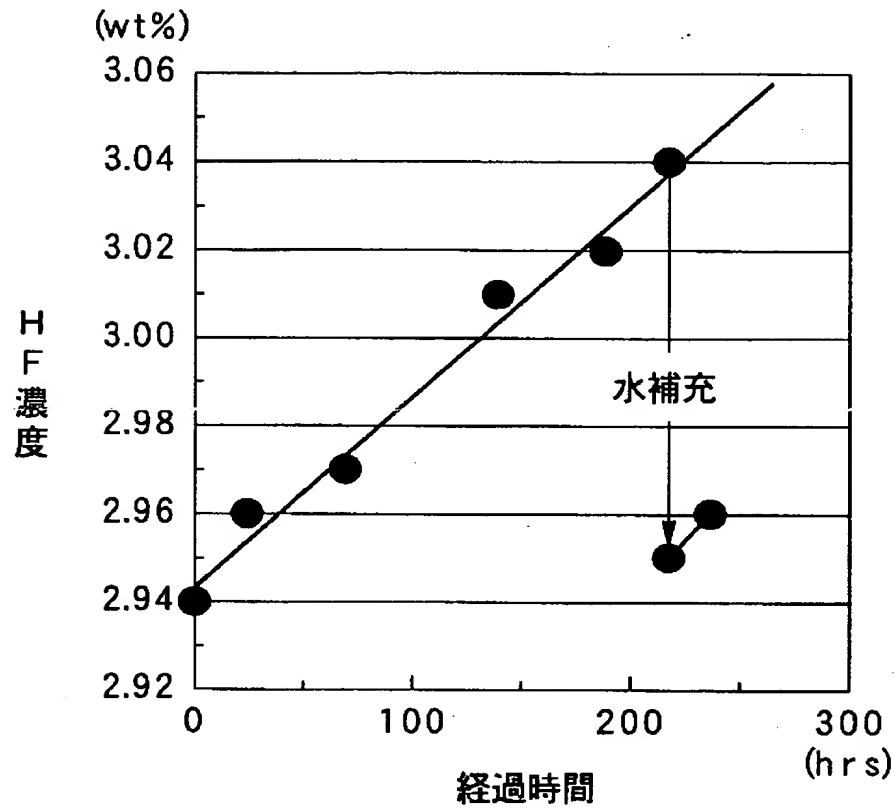
【図 2】



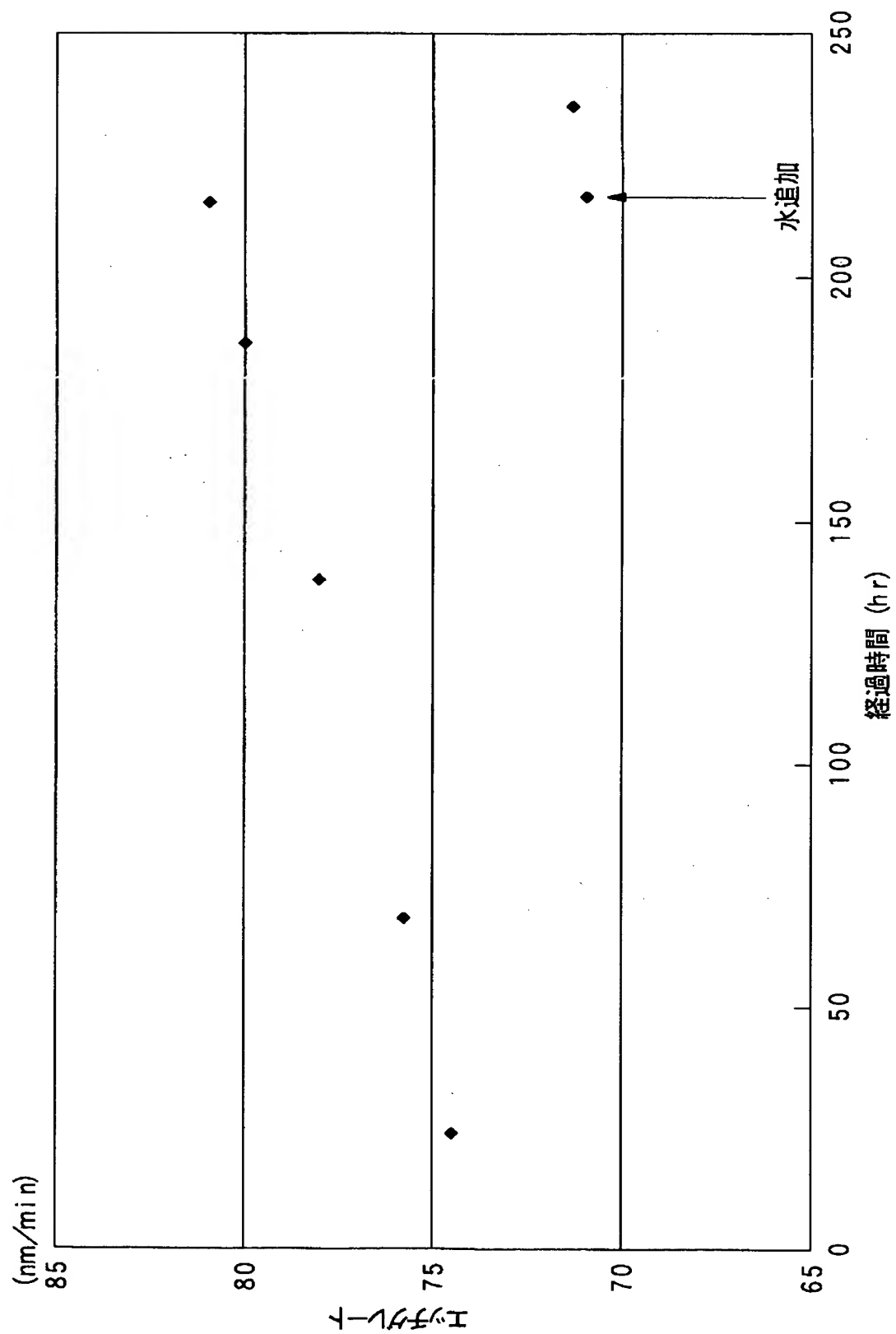
【図 3】



【図 4】

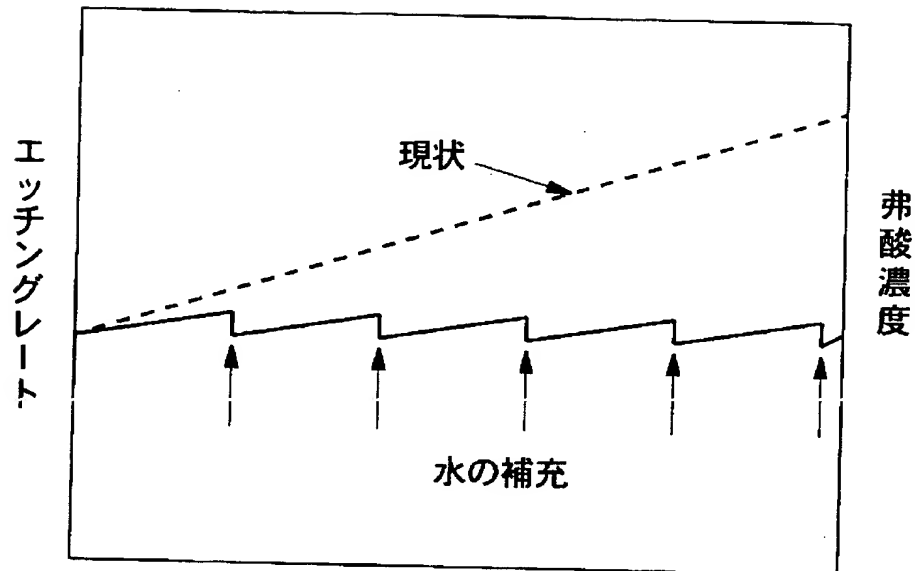


【図 5】

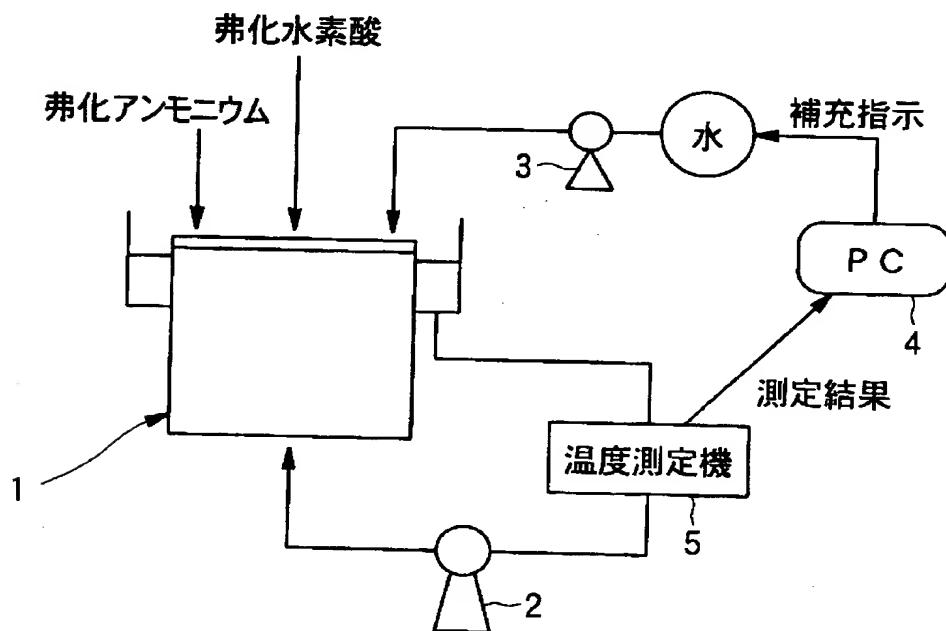




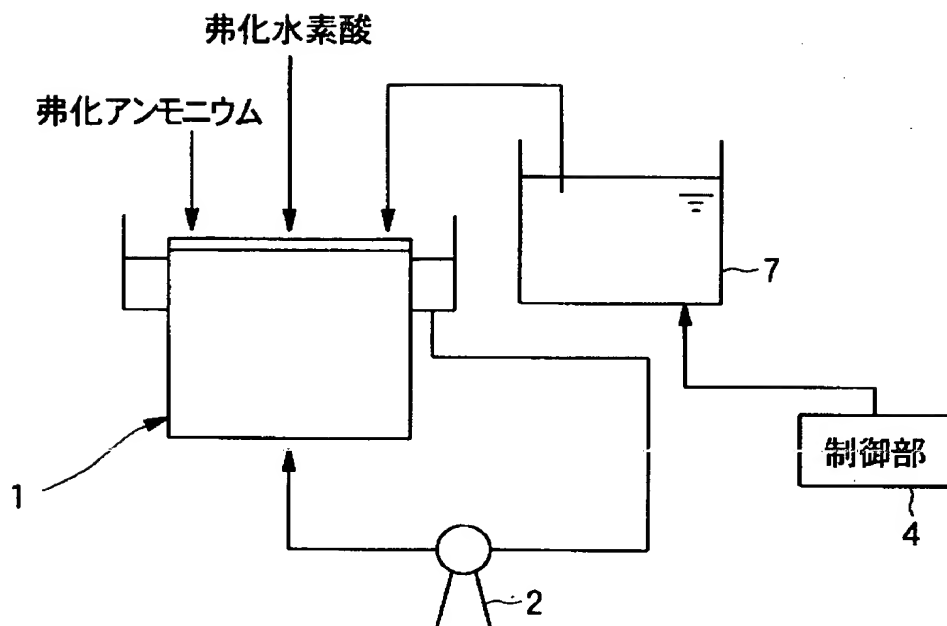
【図 6】



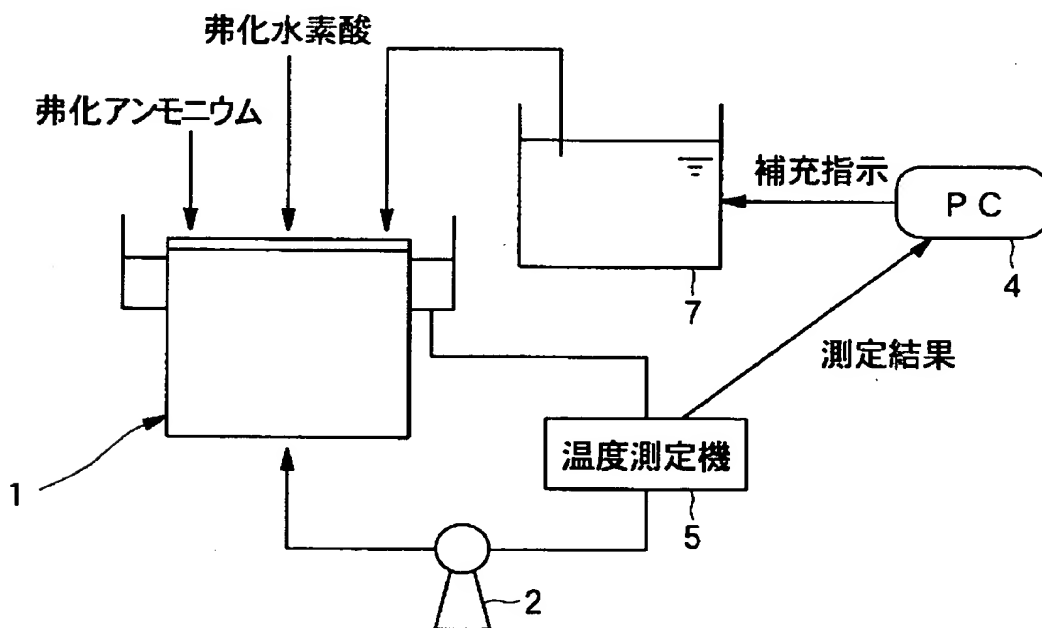
【図 7】



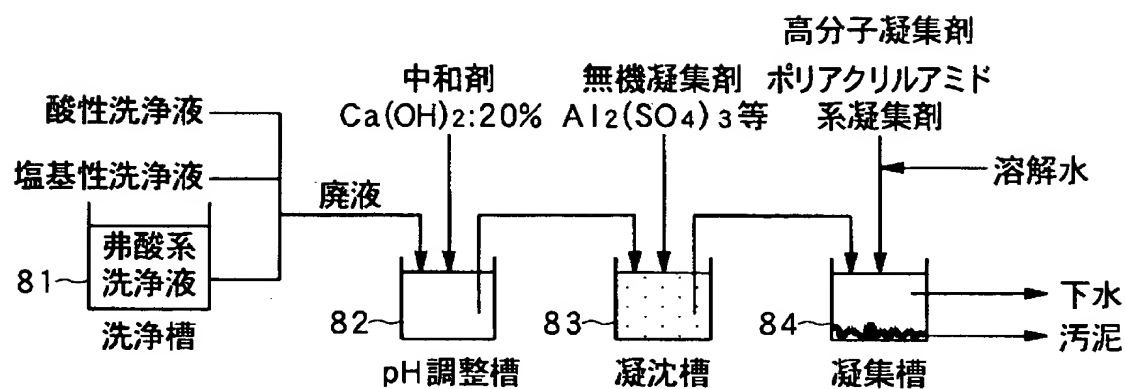
【図 8】



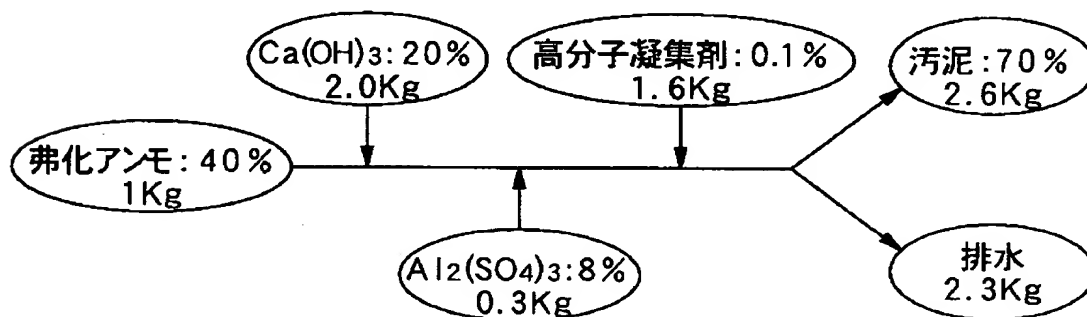
【図 9】



【図 1 0】



【図 1 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 均一安定な基板洗浄を可能とし、同時に省資源化、廃棄物低減化を可能とする。

【解決手段】 弗化アンモニウム水溶液や弗化アンモニウム水溶液と弗化水素酸との混合液を洗浄液として基板の洗浄を行う際に、洗浄液の使用時間の経過とともに洗浄液に水、アンモニア、アンモニア水、弗化アンモニウム水溶液から選ばれる少なくとも1種を追加補充する。このとき、測定データに基づいて経過時間に応じた必要補充量を算出し、これを制御する。あるいは、洗浄液中の成分濃度を検出し、得られた結果に応じて追加補充するようにしても良い。

【選択図】 図3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-240134
受付番号	50001011781
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 12 年 8 月 11 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002185
【住所又は居所】	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号
【氏名又は名称】	ソニー株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100067736
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 2-6-4 第 11 森ビル 小池国際特許事務所

【氏名又は名称】	小池 晃
----------	------

【選任した代理人】

【識別番号】	100086335
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 2 丁目 6 番 4 号 第 11 森ビル 小池国際特許事務所

【氏名又は名称】	田村 榮一
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100096677
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 2 丁目 6 番 4 号 第 11 森ビル 小池国際特許事務所

【氏名又は名称】	伊賀 誠司
----------	-------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名	ソニー株式会社